

Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 1 362 630 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
19.11.2003 Patentblatt 2003/47

(51) Int Cl.7: **B01D 53/22, B01D 69/10,  
B01D 69/12, B01D 71/02,  
C01B 3/50**

(21) Anmeldenummer: 03007189.8

(22) Anmeldetag: 29.03.2003

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR  
HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK**

- Giesel, Thomas  
63526 Erlensee (DE)
- Lupton, David, Dr.  
63571 Gelnhausen (DE)

(30) Priorität: 17.05.2002 DE 10222568

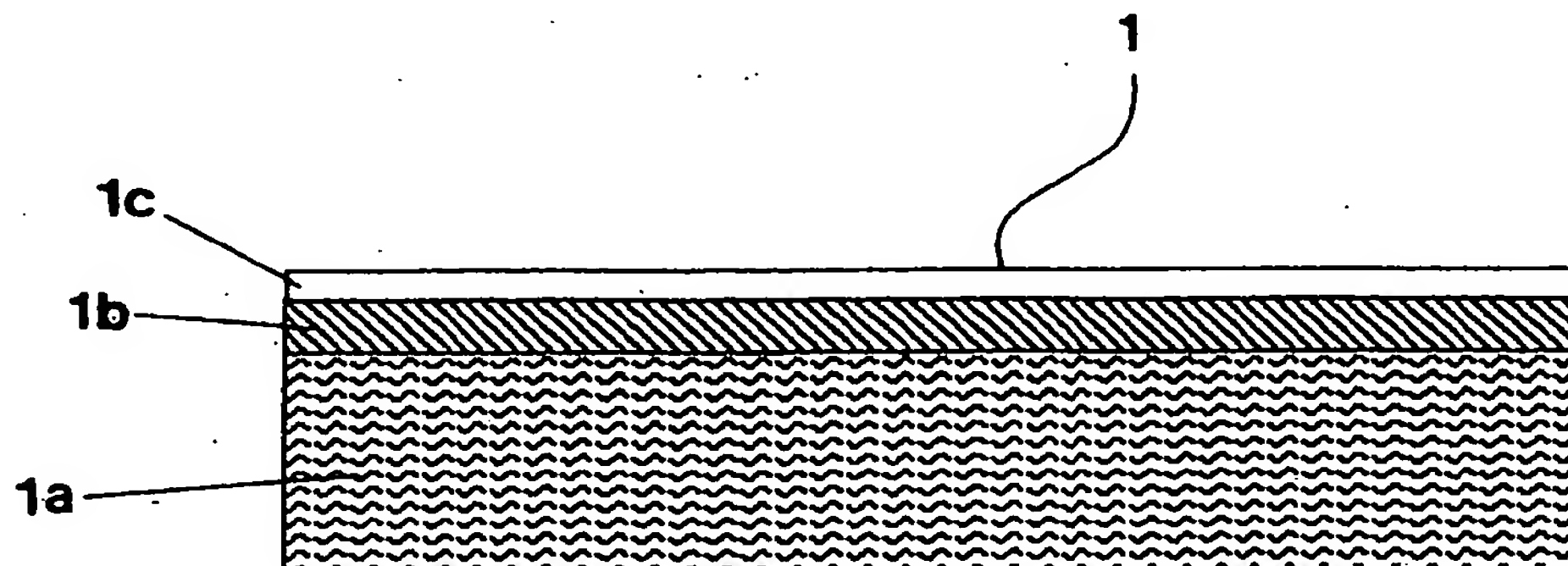
(71) Anmelder: **W.C. Heraeus GmbH & Co. KG**  
63450 Hanau (DE)

(74) Vertreter: **Kühn, Hans-Christian**  
**Heraeus Holding GmbH,**  
**Stabsstelle Schutzrechte,**  
**Heraeusstrasse 12-14**  
**63450 Hanau (DE)**

(72) Erfinder:  
• Jantsch, Uwe, Dr.  
63579 Freigericht (DE)

(54) **Kompositmembran und Verfahren zu deren Herstellung**

(57) Die Erfindung betrifft eine Kompositmembran mit einem flexiblen metallischen Substrat (10), einer anorganischen, nicht metallischen Diffusionssperrschicht (1b) sowie einer metallischen, nicht porösen Membranschicht (1c) zur Abtrennung von Wasserstoff aus Gasgemischen, die bei Einsatztemperaturen von größer als 300°C ein Trennverhältnis von Wasserstoff zu Stickstoff von größer 4000 erreicht sowie ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Kompositmembran.



**Fig.1**

EP 1 362 630 A1

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft eine Kompositmembran mit einem flexiblen metallischen Substrat und einem auf-mindestens einer Oberfläche des Substrats angeordneten Schichtsystem, wobei das Schichtsystem aus einer starren, nicht-selbsttragenden, nicht-metallisch anorganischen Diffusionssperrschicht und mindestens einer wasserstoffpermeablen, nicht-porösen metallischen Membranschicht gebildet ist, wobei die Diffusionssperrschicht zwischen dem Substrat und der mindestens einen Membranschicht angeordnet ist und aus mindestens einer Einzelschicht gebildet ist. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Kompositmembran.

**[0002]** Derartige Membranen sind beispielsweise aus der EP 783 919 A1 oder der EP 718 031 A1 bekannt. Hier ist eine Kompositmembran offenbart, die einen Träger aus wasserstoffdurchlässigem Metall oder wasserstoffdurchlässiger Keramik aufweist, wobei der Träger sowohl flexibel als auch starr sein kann. Der Träger kann dabei porös ausgebildet sein, wobei ein Gewebe aus Edelstahl verwendet werden kann. Auf diesem Träger befindet sich entweder eine poröse, flexible Diffusionssperrschicht, die aus einem nicht gesinterten Material, wie beispielsweise Filz, Papier oder Fasermatten besteht. Weiterhin ist offenbart, dass auch eine starre Diffusionssperrschicht verwendet werden kann, wenn die darüber angeordnete wasserstoffpermeable Membranschicht texturiert ausgeführt wird. Als Materialien für eine starre Diffusionssperrschicht sind Oxide, Sulfide, Nitride, Carbide und Silizide offenbart. Es wird darauf hingewiesen, dass diese starren Diffusionssperrschichten häufig Risse aufweisen. Die über der Diffusionssperrschicht angeordnete wasserstoffpermeable Membranschicht ist bei Verwendung einer starren Diffusionssperrschicht texturiert, während dies bei Verwendung einer porösen, flexiblen Diffusionssperrschicht nicht unbedingt erforderlich ist. Die Membranschicht wird aus Metallen der Gruppe VII b oder VIII b gebildet, wobei hier insbesondere die Metalle Fe, Mn, Ni, Pd, Pt und Ru genannt sind. Die wasserstoffpermeable Membranschicht kann auf der porösen, flexiblen Diffusionssperrschicht beispielsweise durch galvanische Abscheidung gebildet sein. Die auf der starren Diffusionssperrschicht erforderliche texturierte Membranschicht wird zur Bildung der Kompositmembran als selbsttragendes, verformtes Metallblech ausgebildet.

**[0003]** US 5,393,325 beschreibt eine Kompositmembran mit einem nicht-porösen, wasserstoffpermeablen Metallträger, auf welchem eine nicht-metallische Diffusionssperrschicht angeordnet ist. Als Materialien für die Diffusionssperrschicht sind Oxide, Sulfide, Carbide, Nitride oder Silizide offenbart. Als bevorzugte Materialien werden dabei Aluminiumoxid, Lanthanoxid, Molybdänoxid, Siliziumdioxid, Wolframoxid, Yttriumoxid und Vanadiumsulfid genannt. Auf der Diffusionssperrschicht ist eine nicht-poröse, wasserstoffpermeable Metallschicht aus beispielsweise Pd, Pt, Fe, Ru, Ni oder Mn angeordnet.

**[0004]** WO 99/33545 offenbart eine Trägerstruktur aus porösem Edelstahl, deren Oberfläche mit einem feinen Nikelpulver versintert wurde. Die so vorbehandelte Oberfläche wird galvanisch mit Kupfer beschichtet und anschließend mit einer weiteren galvanischen Schicht aus einer wasserstoffpermeablen Metalllegierung, wie z. B. einer Palladiumlegierung, versehen.

**[0005]** EP 0 348 041 B1 beschreibt eine Kompositmembran mit einem anorganischen Träger aus Fasern, dessen Faserzwischenräume einen Durchmesser  $> 5 \mu\text{m}$  und eine Länge kleiner als das Zehnfache des Durchmessers aufweisen. Der anorganische Träger ist mit einem porösen anorganischen Film beschichtet, der aus nicht-metallischen, gesinterten Teilchen besteht und eine Porengröße von bis zu  $2 \mu\text{m}$  aufweist. Als Trägermaterialien sind hier Glas-, Mineral- oder Metallfasermaterialien offenbart. Für den porösen, anorganischen Film sind Metalloxide, wie beispielsweise Titandioxid, Aluminiumoxid, Ceroxid, Zirkondioxid, Mullit oder Mischungen daraus vorgeschlagen. Es ist erwähnt, dass durch Biegen der Membrane Risse im porösen, anorganischen Film auftreten können.

**[0006]** US 4,468,235 offenbart eine wasserstoffpermeable Membran mit einem nicht-porösen Träger aus einer Titanlegierung, welcher mit einem Metall oder einer Metalllegierung der Gruppe Palladium, Nickel, Kobalt, Eisen, Vanadium, Niob oder Tantal beschichtet ist. Diese Beschichtung wird galvanisch oder durch Sputtern auf dem Träger erzeugt.

**[0007]** WO 90/09231 beschreibt eine Wasserstoff-Permeationsmembran mit einem Lücken aufweisenden anorganischen Träger, wobei die Lücken durch eine Kompositschicht aus nicht-metallischen Partikeln und Metall überbrückt sind. Als Metall ist hier Palladium offenbart.

**[0008]** JP 346824/92 bzw. JP 67738/93 offenbart eine wasserstoffpermeable Membran aus Palladium auf einem porösen Metallträger, wobei zwischen der Membran und dem Metallträger eine keramische Barrierschicht beziehungsweise eine Metalloxid-Barrierschicht angeordnet ist.

**[0009]** US 5,259,870 beschreibt eine wasserstoffpermeable Kompositmembran mit einem Träger aus nicht-porösem Metall, eine Diffusionssperrschicht aus einem Metalloxid sowie eine Membranschicht aus Palladium oder Palladiumlegierung.

**[0010]** RU 1,058,587 offenbart eine wasserstoffpermeable Membran mit einem Metallträger, welcher mit einer Schicht aus Palladium oder Palladiumlegierung durch Diffusionsschweißen verbunden ist. Zwischen dem Metallträger und der Schicht aus Palladium oder Palladiumlegierung sind ultrafeine Metalloxidpulver angeordnet.

**[0011]** Weiter Wasserstoff-Permeationsmembranen sind aus US 4,496,373, US 5,094,927, US 2,958,391, US

3,477,288, US 4,699,637, US 4,388,479, US 3,622,303, US 3,350,846, US 1,174,631, US 2,773,561, US 3,393,098 und EP 0 242 208 sowie den Veröffentlichungen "Inorganic Membrane Reactors" ( H.P. Hsieh, Catal. Rev. - Sci. Eng., 33(1&2), 1 - 70, 1991 ), "Preparation and Characterization of a Composite Palladium-Ceramic Membrane" ( P. Collins; Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 32, No. 12, 3006 - 3013, 1993 ) oder "Hydrogen Diffusion Membranes based on some Palladium-Rare Earth Solid Solution Alloys" ( D.T. Hughes und I.R. Harris, Zeitschrift für physik. Chemie, Bd. 117, S. 185 - 193, 1979 ) bekannt.

[0012] Es stellt sich das Problem, eine effektivere Kompositmembran zur Abtrennung von Wasserstoff aus Gasgemischen bereitzustellen, die bei Einsatztemperaturen von größer als 300 °C ein Trennverhältnis von Wasserstoff zu Stickstoff von größer als 4000 erreicht.

[0013] Das Trennverhältnis wird dabei durch separate Bestimmung der Durchflussraten für reinen Stickstoff und reinen Wasserstoff durch die Kompositmembran bestimmt und gibt die Selektivität der Membran an. Es wird jeweils der Volumenstrom an Permeat durch die Kompositmembran gemessen. Das Verhältnis der Volumenströme  $H_2/N_2$  ist vor allem ein Maß für die Dichtigkeit der Membranschicht beziehungsweise für die Anzahl an unerwünschten Poren und Fehlstellen in der Membranschicht. Ein Wert von  $H_2/N_2 < 500$  gibt beispielsweise an, dass das Trennverhalten der Kompositmembran gering und die Anzahl an Poren oder Fehlstellen in der Membranschicht hoch ist.

[0014] Das Problem wird dadurch gelöst, dass mindestens die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionssperrschicht offen-porös ist und/oder Mikrorisse aufweist und auf ihrer dem Substrat abgewandten Oberfläche bei einer Temperatur von 20 °C einen spezifischen elektrischen Widerstand von kleiner als 10  $\Omega\text{cm}$  aufweist, und wobei das Substrat eine offene Porosität im Bereich von 15 % bis 60 % aufweist und die mindestens eine Membranschicht galvanisch auf der dem Substrat abgewandten Oberfläche der mindestens einen Diffusionssperrschicht abgeschieden ist. Unter einer starren Diffusionssperrschicht wird dabei eine spröde, kompakte und haftfest mit dem Substrat verbundene Schicht, die aus mehreren Einzelschichten bestehen kann, verstanden. Dadurch, dass die dem Substrat abgewandte Oberfläche der Diffusionssperrschicht einen niedrigen spezifischen Widerstand von kleiner als 10  $\Omega\text{cm}$  aufweist, kann eine geschlossene Membranschicht galvanisch auf dieser Oberfläche abgeschieden werden. Somit ist es möglich, eine mehrschichtige Diffusionssperrschicht einzusetzen, die beispielsweise auch elektrisch isolierende Einzelschichten beinhalten kann, solange die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionssperrschicht diesen niedrigen spezifischen Widerstand aufweist. Weist die Diffusionssperrschicht auch nicht-poröse oder rissfreie Einzelschichten auf, so müssen diese aus einem wasserstoffpermeablen Material gebildet sein.

[0015] Die erfindungsgemäße Kompositmembran weist eine hohe Permeabilität für Wasserstoff auf, wobei ein Trennverhältnis von Wasserstoff zu Stickstoff von größer als 4000 erreicht wird. Obwohl es sich bei der Diffusionssperrschicht um ein starres Gebilde handelt, das bereits vor der Bildung der Membranschicht Mikrorisse aufweisen kann, wird die fertige Kompositmembran überraschender Weise nicht unbrauchbar, wenn sie leicht durchgebogen wird. Die erfindungsgemäße Kompositmembran ist außerdem unempfindlich gegenüber thermisch induzierten mechanischen Spannungen, wie sie beispielsweise bei einem Temperaturwechsel von Raumtemperatur auf 400°C auftreten können.

[0016] Besonders bevorzugt ist es, wenn die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionssperrschicht auf ihrer dem Substrat abgewandten Oberfläche bei einer Temperatur von 20 °C einen spezifischen elektrischen Widerstand von kleiner als 10000  $\mu\Omega\text{cm}$ , insbesondere von kleiner als 1000  $\mu\Omega\text{cm}$ , aufweist. Dadurch wird die Membranschicht homogener abgeschieden.

[0017] Im Hinblick auf das flexible Substrat hat sich als Material Edelstahl bewährt.

[0018] Die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionssperrschicht wird vorzugsweise aus einem Metallnitrid gebildet. Dabei sind insbesondere die Metallnitride mit mindestens einem Metall der Gruppe Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän und Wolfram bevorzugt. Metallnitride weisen einen geringen spezifischen elektrischen Widerstand auf und lassen sich galvanisch direkt mit der Membranschicht beschichten. Als besonders geeignet hat sich hier das Titanitrid erwiesen. Neben den Metallen Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän und Wolfram kann das Metallnitrid zusätzlich Aluminium enthalten.

[0019] Weiterhin hat es sich bewährt, wenn die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionssperrschicht aus einem Metalloxid gebildet ist. Insbesondere sind hier unterstöchiometrische Metalloxide bevorzugt, die eine besonders gute elektrische Leitfähigkeit aufweisen. Dabei hat sich insbesondere ein unterstöchiometrisches Titanoxid bewährt.

Des weiteren sind die Edelmetalloxide Rutheniumoxid  $RuO$ ,  $RuO_2$  oder  $Ru_2O_3$  bzw. Iridiumoxid  $IrO$ ,  $IrO_2$  oder  $Ir_2O_3$  bevorzugt. Auch eine Verwendung von Rhodiumoxid  $RhO$  oder  $Rh_2O_3$  hat sich bewährt. Diese Edelmetalloxide weisen einen geringen spezifischen elektrischen Widerstand auf, so dass ein direkter galvanischer Auftrag der Membranschicht möglich ist.

[0020] Außerdem hat es sich bewährt, die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionssperrschicht aus einem Metallcarbid zu bilden. Bewährt haben sich hier Metallcarbide mit mindestens einem Metall der Gruppe Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän und Wolfram. Diese Metallcarbide weisen einen geringen spezifischen elektrischen Widerstand auf und lassen sich galvanisch direkt mit der Membranschicht



beschichten. Besonders bevorzugt ist in diesem Zusammenhang das Wolframcarbid. Das Metallcarbid kann dabei eingelagerten Kohlenstoff enthalten, der die Funktionsweise nicht beeinträchtigt.

**[0021]** Weiterhin hat es sich bewährt, wenn die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionssperrschicht aus einem Metalloxynitrid gebildet ist. Bevorzugt ist dabei ein Metalloxynitrid mit mindestens einem Metall der Gruppe Titan, Zirkon und Hafnium, das sich direkt galvanisch mit der Membranschicht beschichten lässt. Besonders bevorzugt ist dabei das Titanoxynitrid. Neben dem mindestens einen Metall der Gruppe Titan, Zirkon und Hafnium kann das Metalloxynitrid außerdem Aluminium enthalten.

**[0022]** Weiterhin hat es sich bewährt, wenn die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionssperrschicht aus einem Metallcarbonitrid gebildet ist. Besonders bewährt haben sich dabei die galvanisch direkt mit der Membranschicht beschichtbaren Metallcarbonitride, die mit mindestens einem Metall der Gruppe Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän und Wolfram gebildet sind. Besonders bevorzugt ist dabei das Titancarbonitrid. Auch Niobcarbonitride, wie beispielsweise  $\text{NbC}_{0,3}\text{N}_{0,7}$ , sind geeignet.

**[0023]** Außerdem hat es sich bewährt, wenn die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionssperrschicht aus einem Metallborid gebildet ist. Geeignete, galvanisch direkt mit der Membranschicht beschichtbare Metallboride sind beispielsweise mit mindestens einem Metall der Gruppe Niob, Titan, Zirkon, Cer und Barium gebildet. Besonders bevorzugt sind hier das Cerhexaborid  $\text{CeB}_6$ , das Titandiborid  $\text{TiB}_2$  sowie das Niobborid  $\text{NbB}$  bzw. das Niobdiborid  $\text{NbB}_2$ .

**[0024]** Das flexible metallische Substrat ist vorzugsweise aus Metallfasern gebildet, wobei die Zwischenräume zwischen den Metallfasern eine Breite und Länge von jeweils  $< 5 \mu\text{m}$  aufweisen oder die freien Lochflächen zwischen den Metallfasern ein rundes Flächenäquivalent mit einem Durchmesser von  $< 5 \mu\text{m}$  aufweisen. Das Substrat kann dabei aus einem Gewebe, Filz oder Vlies gebildet sein.

**[0025]** Das Substrat kann aber auch aus einer Folie gebildet sein, die aus gesinterem Metallpulver hergestellt wurde.

**[0026]** Um das Abscheiden der Diffusionssperrschicht zu erleichtern ist es bevorzugt, die Zwischenräume oder offenen Poren auf der, der Diffusionssperrschicht zugewandten Seite des Substrats teilweise mit Metallpartikeln oder einer Mischung von Metallpartikeln mit Keramikpartikeln oder einer Mischung von Metallpartikeln mit Glaspartikeln oder einer Mischung von Metallpartikeln mit Keramik- und Glaspartikeln zu füllen, welche mit den Metallfasern oder der Folie versintert werden. Dadurch wird die Porenstruktur im Oberflächenbereich feiner und die Oberfläche glatter. Zusätzlich kann das so vorbehandelte Substrat vor oder nach der Versinterung einem Walzvorgang unterzogen werden, um die Oberfläche gänzlich einzueben.

**[0027]** Mindestens für die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionssperrschicht ist eine offene Porosität bevorzugt, die durch Poren mit einem Porendurchmesser von 20 nm bis 500 nm gebildet ist.

**[0028]** Bevorzugt ist weiterhin, dass mindestens die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionssperrschicht Mikrorisse aufweist, wobei die Breite der Mikrorisse  $< 5 \mu\text{m}$  beträgt.

**[0029]** Mindestens für die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionssperrschicht ist eine Herstellung durch physikalische Dampfphasenabscheidung (PVD), insbesondere durch Kathodenzerstäubung, bevorzugt. Bewährt hat sich außerdem eine Bildung durch chemische Dampfphasenabscheidung (CVD) oder durch ein Sol-Gel-Verfahren. Weiterhin kann mindestens die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionssperrschicht durch Partikel mit einer mittleren Korngröße  $< 0,5 \mu\text{m}$  gebildet sein, die miteinander versintert sind. Alle Verfahren sind dazu geeignet, eine starre, nicht-selbsttragende, offen-poröse und/oder Mikrorisse aufweisende, nicht-metallisch anorganische Diffusionssperrschicht zu bilden, die spröde und kompakt ist und haftfest mit dem Substrat verbunden ist.

**[0030]** Die bevorzugte Dicke der direkt an die Membranschicht angrenzenden Einzelschicht der Diffusionssperrschicht liegt im Bereich von  $0,1 \mu\text{m}$  bis  $5 \mu\text{m}$ .

**[0031]** Weiterhin kann die Diffusionssperrschicht auf der dem Substrat abgewandten Oberfläche mit einer Keimschicht belegt sein, deren chemische Zusammensetzung mindestens teilweise der der Membranschicht entspricht. Dabei muss die Keimschicht nicht unbedingt eine geschlossene Schicht sein, sondern kann sich auch aus einzelnen Materialinseln, die in keinem Zusammenhang stehen, zusammensetzen. Die galvanische Abscheidung der Membranschicht kann durch solch eine Keimschicht beschleunigt werden und zugleich gleichmäßig und ihre Haftung an der Diffusionssperrschicht verbessert werden.

**[0032]** Die mindestens eine Membranschicht wird vorzugsweise aus Palladium oder einer Palladiumlegierung gebildet. Besonders geeignet sind hier auch die Palladiumlegierungen Pd - 8at.% Cd, Pd - 8 at.% Y, Pd - 5,7 at.% Ce oder Pd - 25 at.% Ag. Aber auch jede andere wasserstoffpermeable, geschlossene metallische Schicht ist als Membranschicht geeignet.

**[0033]** Eine Dicke im Bereich von  $0,5 \mu\text{m}$  bis  $15 \mu\text{m}$  ist für die mindestens eine Membranschicht bevorzugt. Die mindestens eine Membranschicht kann auf ihrer der mindestens einen Diffusionssperrschicht abgewandten Oberfläche mit katalytisch aktivem Material belegt sein. Als katalytisch aktive Materialien sind hier insbesondere Platin, Ruthenium oder Rhodium bevorzugt. Aber auch die katalytisch aktiven Legierungen aus Platin-Palladium, Ruthenium-Palladium, Rhodium-Palladium oder Palladium-Seltenerdmetall haben sich bewährt.

[0034] Das Problem wird für das Verfahren dadurch gelöst, dass mindestens die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionssperrschicht mittels PVD, CVD, einem Sol-Gel-Verfahren oder durch Aufsintern von Pulverpartikeln mit einer Korngröße  $< 0.5 \mu\text{m}$  gebildet wird, und dass anschließend die mindestens eine Membranschicht galvanisch auf der dem Substrat abgewandten Oberfläche der Diffusionssperrschicht abgeschieden wird.

Die Herstellung geeigneter, offen-poröser und/oder Mikrorisse aufweisender, an die Membranschicht angrenzende Einzelschichten durch Kathodenzerstäuben beziehungsweise Sputtern ist beispielsweise für TiN-Schichten aus der Veröffentlichung "Influence of the sputtering gas on the preferred orientation of nanocrystalline titanium nitride thin films" ( R. Banerjee, R. Chandra, P. Ayyub, Thin Solid Films, 405, (2002), 64 - 72 ) bekannt.

[0035] Die dem Substrat abgewandte Oberfläche der Diffusionssperrschicht wird vorzugsweise mit einer Keimschicht belegt, deren chemische Zusammensetzung zumindest teilweise der der Membranschicht entspricht. Dadurch wird die Abscheidung der Membranschicht beschleunigt, gleichmäßig und ihre Haftung an der Diffusionssperrschicht verbessert.

[0036] Die Figuren 1 und 2 sollen den Aufbau einer erfindungsgemäßen Kompositmembran sowie einer Messeinrichtung zur Bestimmung der Membraneigenschaften beispielhaft erläutern.

So zeigt

Fig. 1 eine Kompositmembran im Querschnitt und

Fig. 2 eine Messeinrichtung zur Bestimmung der Membraneigenschaften.

[0037] Fig. 1 zeigt eine Kompositmembran 1, die sich aus einem flexiblen, metallischen Substrat 1a, einer starren, nicht-selbsttragenden, nicht-metallisch anorganischen Diffusionssperrschicht 1b und einer wasserstoffpermeablen, nicht-porösen metallischen Membranschicht 1c aus Palladium zusammensetzt. Die Diffusionssperrschicht 1b kann dabei aus mehreren Einzelschichten gebildet sein, wobei mindestens die direkt an die Membranschicht 1c angrenzende Einzelschicht der Diffusionssperrschicht 1b offen-porös ist und/oder Mikrorisse aufweist und auf ihrer dem Substrat 1a abgewandten Oberfläche bei einer Temperatur von  $20^\circ\text{C}$  einen spezifischen elektrischen Widerstand von kleiner als  $10 \Omega\text{cm}$  aufweist. Auf dieser leitfähigen Oberfläche ist die Membranschicht 1c galvanisch abgeschieden. Weist die Diffusionssperrschicht auch nicht-poröse oder rissfreie Einzelschichten auf, so müssen diese aus einem wasserstoffpermeablen Material gebildet sein.

[0038] Fig. 2 zeigt eine Kompositmembran 1 mit dem Substrat 1a, der Diffusionssperrschicht 1b und der Membranschicht 1c in einer Messeinrichtung 2, wobei die Kompositmembran 1 das Innere der Messeinrichtung 2 in zwei Kammern 2a, 2b teilt. Die erste Kammer 2a der Messeinrichtung 2, die auf der Seite der Membranschicht 1c angeordnet ist, besitzt eine Einlassöffnung 2c für ein zu trennendes Gas 3. Das Gas 3 strömt zur Kompositmembran 1, wo der Gasanteil 4b (= Permeat) des Gases 3, für den die Kompositmembran 1 permeabel ist, durch die Kompositmembran 1 in die zweite Kammer 2b tritt. Das Restgas 4a entweicht durch eine Auslassöffnung 2d, während das Permeat 4b durch eine Öffnung 2e aus der zweiten Kammer 2b abgezogen wird.

[0039] Nachfolgende Beispiele 1 bis 5 sollen die Herstellung einer erfindungsgemäßen Kompositmembran beispielhaft verdeutlichen. Tabelle 1 zeigt schließlich die in einer Messeinrichtung gemäß Figur 2 bestimmten Wasserstoff-Permeationsraten dieser Kompositmembranen bei unterschiedlichen Temperaturen.

#### Beispiel 1:

[0040] Zur Herstellung einer Kompositmembran 1 wurde ein offen-poröses Substrat 1a aus Edelstahl in einer Dicke von  $0.3 \text{ mm}$  gereinigt und einseitig mit einer Suspension beschichtet, die Nickelpulver mit einer Korngröße von  $< 1 \mu\text{m}$  enthielt, um große Poren zu füllen und Unebenheiten der Oberfläche des Substrates 1a auszugleichen. Das Nickelpulver wurde mit dem Substrat 1a bei  $600^\circ\text{C}$  ca. 1 Stunde lang haftfest versintert. Das so behandelte, abgekühlte Substrat 1a wurde anschließend in einem Ultraschallbad von noch losen Nickelpartikeln gereinigt. Auf die behandelte Oberfläche des Substrats 1a wurde nun eine Diffusionssperrschicht 1b aus TiN in einer Dicke von  $2 \mu\text{m}$  durch Kathodenzerstäubung aufgebracht. Die aus nur einer Einzelschicht bestehende Diffusionssperrschicht 1b wurde nun auf der dem Substrat 1a abgewandten, elektrisch leitfähigen Oberfläche galvanisch direkt mit einer  $4 \mu\text{m}$  dicken Membranschicht 1c aus Palladium beschichtet. Die galvanische Abscheidung des Palladium erfolgte aus einem alkalischen Elektrolyten. Anschließend wurde die Kompositmembran 1 über ca. 10 min. in dest. Wasser gekocht, um Reste des Elektrolyten zu entfernen.

Das Trennverhalten dieser Kompositmembran 1 wurde durch separate Bestimmung der Stickstoff- und Wasserstoff-Durchflussraten in der Messeinrichtung 2 gemäß Figur 2 bestimmt. Dazu wurde die Kompositmembran 1 auf der Seite der Membranschicht 1c einmal mit reinem Wasserstoff und einmal mit reinem Stickstoff beaufschlagt ( Druckverhältnisse siehe Beschreibung zu Tabelle 1 ) und jeweils der Volumenstrom an Permeat 4b durch die Kompositmembran 1 gemessen. Das Verhältnis der Volumenströme  $\text{H}_2/\text{N}_2$  ist vor allem ein Maß für die Dichtigkeit der Membranschicht 1c beziehungsweise für die Anzahl an unerwünschten Poren und Fehlstellen in der Membranschicht

1c. Ein Wert von  $H_2/N_2 < 500$  gibt beispielsweise an, dass das Trennverhalten der Kompositmembran gering und die Anzahl an Poren oder Fehlstellen in der Membranschicht 1c hoch ist.

Das Verhältnis  $H_2/N_2$  wies bei dieser Kompositmembran bei 300°C einen Wert von  $> 5500$  und bei 450°C einen Wert von  $> 8000$  auf, was auf ein optimales Trennverhalten schließen lässt.

#### Beispiel 2:

**[0041]** Zur Herstellung einer Kompositmembran 1 wurde wie in Beispiel 1 ein offen-poröses Substrat 1a aus Edelstahl in einer Dicke von 0.3 mm gereinigt und einseitig mit einer Suspension beschichtet, die Nickelpulver mit einer Korngröße  $< 1\mu m$  enthielt, um große Poren zu füllen und Unebenheiten der Oberfläche des Substrates 1a auszugleichen. Das Nickelpulver wurde mit dem Substrat 1a bei 600°C ca. 1 Stunde lang haftfest versintert. Das so behandelte, abgekühlte Substrat 1a wurde anschließend in einem Ultraschallbad von noch losen Nickelpartikeln gereinigt. Auf die behandelte Oberfläche des Substrats 1a wurde nun eine Diffusionssperrschicht 1b aus TiN in einer Dicke von  $2\mu m$  durch Kathodenzerstäubung aufgebracht. Die aus nur einer Einzelschicht gebildete Diffusionssperrschicht 1b wurde auf der dem Substrat 1a abgewandten, elektrisch leitfähigen Oberfläche durch ein Imprägnierverfahren mit Palladiumkeimen belegt, die keine geschlossene Schicht bildeten, sondern in Inseln vorlagen. Nun wurde die bekeimte Oberfläche der Diffusionssperrschicht 1b galvanisch direkt mit einer  $4\mu m$  dicken Membranschicht 1c aus Palladium beschichtet. Die galvanische Abscheidung des Palladium erfolgte aus einem alkalischen Elektrolyten. Anschließend wurde die Kompositmembran über ca. 10 min. in dest. Wasser gekocht, um Reste des Elektrolyten zu entfernen.

#### Beispiel 3:

**[0042]** Zur Herstellung einer Kompositmembran 1 wurde ein offen-poröses Substrat 1a aus Edelstahl in einer Dicke von 0.25 mm gereinigt. Auf das Substrat 1a wurde nun einseitig zur Bildung einer aus zwei Einzelschichten aufgebauten Diffusionssperrschicht 1b ein Aluminiumoxid-Sol ( z.B. Nyacol AL200® der PQ Corporation ) aufgebracht, um große Poren zu füllen und Unebenheiten der Oberfläche des Substrates 1a auszugleichen. Das Substrat 1a wurde getrocknet und bei 650°C ca. 2 Stunden lang getempert, so dass eine kratzfeste Aluminiumoxidschicht als erste Einzelschicht der Diffusionssperrschicht 1b entstand. Zur Fertigstellung der Diffusionssperrschicht 1b wurde auf die dem Substrat 1a abgewandte Seite der ersten Einzelschicht aus Aluminiumoxid nun eine zweite Einzelschicht aus TiN in einer Dicke von  $2\mu m$  durch Kathodenzerstäubung aufgebracht. Die dem Substrat 1a abgewandte, elektrisch leitfähige Oberfläche der Diffusionssperrschicht 1b beziehungsweise der zweiten Einzelschicht wurde nun galvanisch direkt mit einer  $5.5\mu m$  dicken Membranschicht 1c aus Palladium beschichtet. Die galvanische Abscheidung des Palladium erfolgte aus einem alkalischen Elektrolyten. Anschließend wurde die Kompositmembran über ca. 10 min. in dest. Wasser gekocht, um Reste des Elektrolyten zu entfernen.

Das Trennverhalten dieser Kompositmembran wurde durch separate Bestimmung der Stickstoff- und Wasserstoff-Durchflussraten bestimmt ( siehe Beispiel 1 ). Das  $H_2/N_2$ -Verhältnis wies bei 300°C einen Wert von 4500 und bei 400°C einen Wert von  $> 7000$  auf.

#### Beispiel 4:

**[0043]** Zur Herstellung einer Kompositmembran 1 wurde ein offen-poröses Substrat 1a aus Edelstahl in einer Dicke von 0.25 mm im Ultraschallbad gereinigt und einseitig mittels Siebdruck mit einer Paste beschichtet, die Nickelpulver mit einer Korngröße von  $\leq 1\mu m$  sowie ein Aluminiumoxid-Sol ( z.B. Nyacol AL200® ) enthielt. Die Paste wurde hergestellt, indem das Nickelpulver mit einer geringen Menge 2-Propanol versetzt und ca. 3 min. im Ultraschallbad homogenisiert wurde. Darunter wurde Aluminiumoxid-Sol gemischt und durch Einrühren von etwas  $HNO_3$  eine siebdruckfähige Paste hergestellt. Große Poren des Substrates 1a wurden mit der Paste gefüllt und Unebenheiten der Oberfläche des Substrates 1a ausgeglichen. Nach dem Trocknen der Paste wurden die Nickel-Aluminiumoxid-Schicht ( die aufgrund des metallischen Anteils dem Substrat und nicht der Diffusionssperrschicht zuzurechnen ist ) und das Substrat 1a bei 600°C ca. 2 Stunden lang haftfest versintert. Auf die so behandelte Oberfläche des Substrats 1a wurde nun eine Diffusionssperrschicht 1b aus TiN in einer Dicke von  $1.5\mu m$  durch Kathodenzerstäubung aufgebracht. Die Diffusionssperrschicht 1b wurde auf der dem Substrat 1a abgewandten, elektrisch leitfähigen Oberfläche durch ein Imprägnierverfahren mit Palladiumkeimen belegt, die keine geschlossene Schicht bildeten, sondern in Inseln vorlagen. Nun wurde die bekeimte Oberfläche der Diffusionssperrschicht 1b galvanisch direkt mit einer  $6.5\mu m$  dicken Membranschicht 1c aus Palladium beschichtet. Die galvanische Abscheidung des Palladium erfolgte aus einem alkalischen Elektrolyten. Anschließend wurde die Kompositmembran über ca. 10 min. in dest. Wasser gekocht, um Reste des Elektrolyten zu entfernen.

Das Trennverhalten dieser Kompositmembran wurde durch separate Bestimmung der Stickstoff- und Wasserstoff-Durchflussraten bestimmt ( siehe Beispiel 1 ). Das  $H_2/N_2$ -Verhältnis wies bei 300°C einen Wert von 6000 und bei 400°C



einen Wert von > 8000 auf.

#### Beispiel 5:

[0044] Zur Herstellung einer Kompositmembran 1 wurde ein offen-poröses Substrat 1a aus Edelstahl in einer Dicke von 0,3 mm gereinigt. Auf die gereinigte Oberfläche des Substrats 1a wurde nun eine Diffusionssperrschicht 1b aus unterstöchiometrischem  $\text{IrO}_{0,7}$  in einer Dicke von 1,5  $\mu\text{m}$  durch Kathodenzerstäubung aufgebracht. Die aus nur einer Einzelschicht bestehende Diffusionssperrschicht 1b wurde nun auf der dem Substrat 1a abgewandten, elektrisch leitfähigen Oberfläche galvanisch direkt mit einer 6  $\mu\text{m}$  dicken Membranschicht 1c aus der Palladium-Silber-Legierung enthaltend 25 Gew.-% Ag beschichtet. Anschließend wurde die Kompositmembran 1 über ca. 10 min. in dest. Wasser gekocht, um Reste des Elektrolyten zu entfernen.

Das Trennverhalten dieser Kompositmembran wurde durch separate Bestimmung der Stickstoff- und Wasserstoff-Durchflussraten bestimmt (siehe Beispiel 1).

Das Verhältnis  $\text{H}_2/\text{N}_2$  wies bei dieser Kompositmembran bei 300°C einen Wert von 6000 und bei 400°C einen Wert von > 8000 auf, was auf ein optimales Trennverhalten schließen lässt.

[0045] Nachfolgende Tabelle 1 zeigt die Wasserstoff-Permeationsraten (bei Normalbedingungen) der Kompositmembranen aus den Beispielen 1, 3, 4 und 5 nach 50h Betriebsdauer bei unterschiedlichen Temperaturen, wobei der Gasdruck des zu trennenden Gases 3 einen Wert von 4 bar (absolut) und der Gasdruck des Permeats 4b einen Wert von 1 bar (absolut) aufwies. Die Fläche der getesteten Kompositmembran betrug jeweils 10  $\text{cm}^2$ .

Tabelle 1

	$\text{H}_2$ -Permeationsrate [ $\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$ ]			
Temperatur [°C]	Beispiel 1	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5
300	51	32	24	72
400	85	54	42	81
450	98	-	-	-

#### Patentansprüche

1. Kompositmembran, mit einem flexiblen metallischen Substrat und einem auf mindestens einer Oberfläche des Substrats angeordneten Schichtsystem, wobei das Schichtsystem aus einer starren, nicht-selbsttragenden, nicht-metallisch anorganischen Diffusionssperrschicht und mindestens einer wasserstoffpermeablen, nicht-porösen metallischen Membranschicht gebildet ist, wobei die Diffusionssperrschicht zwischen dem Substrat und der mindestens einen Membranschicht angeordnet ist und aus mindestens einer Einzelschicht gebildet ist, wobei mindestens die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionssperrschicht offen-porös ist und/oder Mikrorisse aufweist und auf ihrer dem Substrat abgewandten Oberfläche bei einer Temperatur von 20°C einen spezifischen elektrischen Widerstand von kleiner als 10  $\Omega\text{cm}$  aufweist, und wobei das Substrat eine offene Porosität im Bereich von 15% bis 60% aufweist und die mindestens eine Membranschicht galvanisch auf der dem Substrat abgewandten Oberfläche der Diffusionssperrschicht abgeschieden ist.
2. Kompositmembran nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionssperrschicht auf ihrer dem Substrat abgewandten Oberfläche bei einer Temperatur von 20°C einen spezifischen elektrischen Widerstand von kleiner als 10000  $\mu\Omega\text{cm}$  aufweist.
3. Kompositmembran nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionssperrschicht auf ihrer dem Substrat abgewandten Oberfläche bei einer Temperatur von 20°C einen spezifischen elektrischen Widerstand von kleiner als 1000  $\mu\Omega\text{cm}$  aufweist.
4. Kompositmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Substrat aus Edelstahl gebildet ist.
5. Kompositmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionssperrschicht aus einem Metallnitrid gebildet ist.
6. Kompositmembran nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Metallnitrid mit mindestens einem Me-

tall der Gruppe Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän und Wolfram gebildet ist.

7. Kompositmembran nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionssperrschicht aus Titannitrid TiN gebildet ist.

8. Kompositmembran nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Metallnitrid neben dem mindestens einen Metall der Gruppe Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän und Wolfram zusätzlich Aluminium enthält.

9. Kompositmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionssperrschicht aus einem Metalloxid gebildet ist.

10. Kompositmembran nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Metalloxid eine Unterstöchiometrie aufweist.

11. Kompositmembran nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Metalloxid ein unterstöchiometrisches Titanoxid ist.

12. Kompositmembran nach einem der Ansprüche 9 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionssperrschicht aus Rutheniumoxid RuO oder RuO<sub>2</sub> oder Ru<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gebildet ist.

13. Kompositmembran nach einem der Ansprüche 9 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionssperrschicht aus Iridiumoxid IrO oder IrO<sub>2</sub> oder Ir<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gebildet ist.

14. Kompositmembran nach einem der Ansprüche 9 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionssperrschicht aus oder Rhodiumoxid RhO oder Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gebildet ist.

15. Kompositmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionssperrschicht aus einem Metallcarbid gebildet ist.

16. Kompositmembran nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Metallcarbid mit mindestens einem Metall der Gruppe Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän und Wolfram gebildet ist.

17. Kompositmembran nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionssperrschicht aus Wolframcarbid WC gebildet ist.

18. Kompositmembran nach einem der Ansprüche 15 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Metallcarbid eingelagerten Kohlenstoff enthält.

19. Kompositmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionssperrschicht aus einem Metalloxinitrid gebildet ist.

20. Kompositmembran nach Anspruch 19, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Metalloxinitrid mit mindestens einem Metall der Gruppe Titan, Zirkon und Hafnium gebildet ist.

21. Kompositmembran nach Anspruch 20, **dadurch gekennzeichnet, dass** die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionssperrschicht aus Titanoxinitrid gebildet ist.

22. Kompositmembran nach Anspruch 20, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Metalloxinitrid neben dem mindestens einen Metall der Gruppe Titan, Zirkon und Hafnium zusätzlich Aluminium enthält.

23. Kompositmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionssperrschicht aus einem Metallcarbonitrid gebildet ist.

24. Kompositmembran nach Anspruch 23, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Metallcarbonitrid mit mindestens ei-



nem Metall der Gruppe Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän und Wolfram gebildet ist.

25. Kompositmembran nach Anspruch 24, **dadurch gekennzeichnet, dass** die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionssperrschicht aus Titancarbonitrid TiCN gebildet ist.
26. Kompositmembran nach Anspruch 24, **dadurch gekennzeichnet, dass** die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionssperrschicht aus  $NbC_xN_y$  gebildet ist.
27. Kompositmembran nach Anspruch 26, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Wertigkeit x den Wert 0,3 und die Wertigkeit y den Wert 0,7 annimmt.
28. Kompositmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionssperrschicht aus einem Metallborid gebildet ist.
29. Kompositmembran nach Anspruch 28, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Metallborid mit mindestens einem Metall der Gruppe Niob, Titan, Zirkon, Cer und Barium gebildet ist.
30. Kompositmembran nach Anspruch 29, **dadurch gekennzeichnet, dass** die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionssperrschicht aus  $CeB_6$  oder  $TiB_2$  oder  $NbB$  oder  $NbB_2$  gebildet ist.
31. Kompositmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 30, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Substrat aus Metallfasern gebildet ist, wobei die Zwischenräume zwischen den Metallfasern eine Breite und Länge von jeweils  $< 5\mu m$  aufweisen oder die freien Lochflächen zwischen den Metallfasern ein rundes Flächenäquivalent mit einem Durchmesser von  $< 5\mu m$  aufweisen.
32. Kompositmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 31, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Substrat als eine Folie aus gesinterem Metallpulver ausgebildet ist.
33. Kompositmembran nach einem der Ansprüche 31 bis 32, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zwischenräume oder offenen Poren auf der, der mindestens einen Diffusionssperrschicht zugewandten Seite des Substrats, teilweise mit Metallpartikeln oder einer Mischung von Metallpartikeln mit Keramik- und/oder Glaspartikeln gefüllt sind, welche mit den Metallfasern oder der Folie versintert sind.
34. Kompositmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 33, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionssperrschicht eine offene Porosität aufweist, wobei ein Porendurchmesser der Poren 20 nm bis 500nm beträgt.
35. Kompositmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 34, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionssperrschicht Mikrorisse aufweist und dass die Breite der Mikrorisse  $< 5\mu m$  beträgt.
36. Kompositmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 35, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionssperrschicht durch PVD ( physikalische Dampfphasenabscheidung ) gebildet ist.
37. Kompositmembran nach Anspruch 36, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionssperrschicht durch Kathodenzerstäubung gebildet ist.
38. Kompositmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 37, **dadurch gekennzeichnet, dass** die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionssperrschicht durch CVD ( chemische Dampfphasenabscheidung ) gebildet ist.
39. Kompositmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 35, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionssperrschicht durch ein Sol-Gel-Verfahren gebildet ist.
40. Kompositmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 35, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionssperrschicht durch Partikel mit einer mittleren

Korngröße  $< 0.5 \mu\text{m}$  gebildet ist, die miteinander versintert sind.

- 5 41. Kompositmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 40, **dadurch gekennzeichnet, dass** die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionssperrschicht eine Dicke im Bereich von  $0.1 \mu\text{m}$  bis  $5 \mu\text{m}$  aufweist.
- 10 42. Kompositmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 41, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Diffusionssperrschicht auf der dem Substrat abgewandten Oberfläche mit einer Keimschicht belegt ist, deren chemische Zusammensetzung zumindest teilweise der der Membranschicht entspricht.
- 15 43. Kompositmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 42, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mindestens eine Membranschicht aus Palladium oder einer Palladiumlegierung gebildet ist.
- 20 44. Kompositmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 43, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mindestens eine Membranschicht eine Dicke im Bereich von  $0.5 \mu\text{m}$  bis  $15 \mu\text{m}$  aufweist.
- 25 45. Kompositmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 44, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mindestens eine Membranschicht auf ihrer der Diffusionssperrschicht abgewandten Oberfläche mit katalytisch aktivem Material belegt ist.
- 30 46. Kompositmembran nach Anspruch 45, **dadurch gekennzeichnet, dass** das katalytisch aktive Material aus Platin oder Ruthenium oder Rhodium gebildet ist.
- 35 47. Kompositmembran nach Anspruch 45, **dadurch gekennzeichnet, dass** das katalytisch aktive Material aus einer Platin-Palladium-Legierung oder einer Ruthenium-Palladium-Legierung oder einer Rhodium-Palladium-Legierung oder einer Palladium-Seltenerdmetall-Legierung gebildet ist.
- 40 48. Verfahren zur Herstellung einer Kompositmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 47, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionssperrschicht mittels PVD, CVD, einem Sol-Gel-Verfahren oder durch Aufsintern von Pulverpartikeln mit einer mittleren Korngröße  $< 0.5 \mu\text{m}$  gebildet wird, und dass anschließend die mindestens eine Membranschicht galvanisch auf der dem Substrat abgewandten Oberfläche der Diffusionssperrschicht abgeschieden wird.
- 45 49. Verfahren nach Anspruch 48, **dadurch gekennzeichnet, dass** die dem Substrat abgewandte Oberfläche der Diffusionssperrschicht mit einer Keimschicht belegt wird, deren chemische Zusammensetzung zumindest teilweise der Membranschicht entspricht.
- 50
- 55

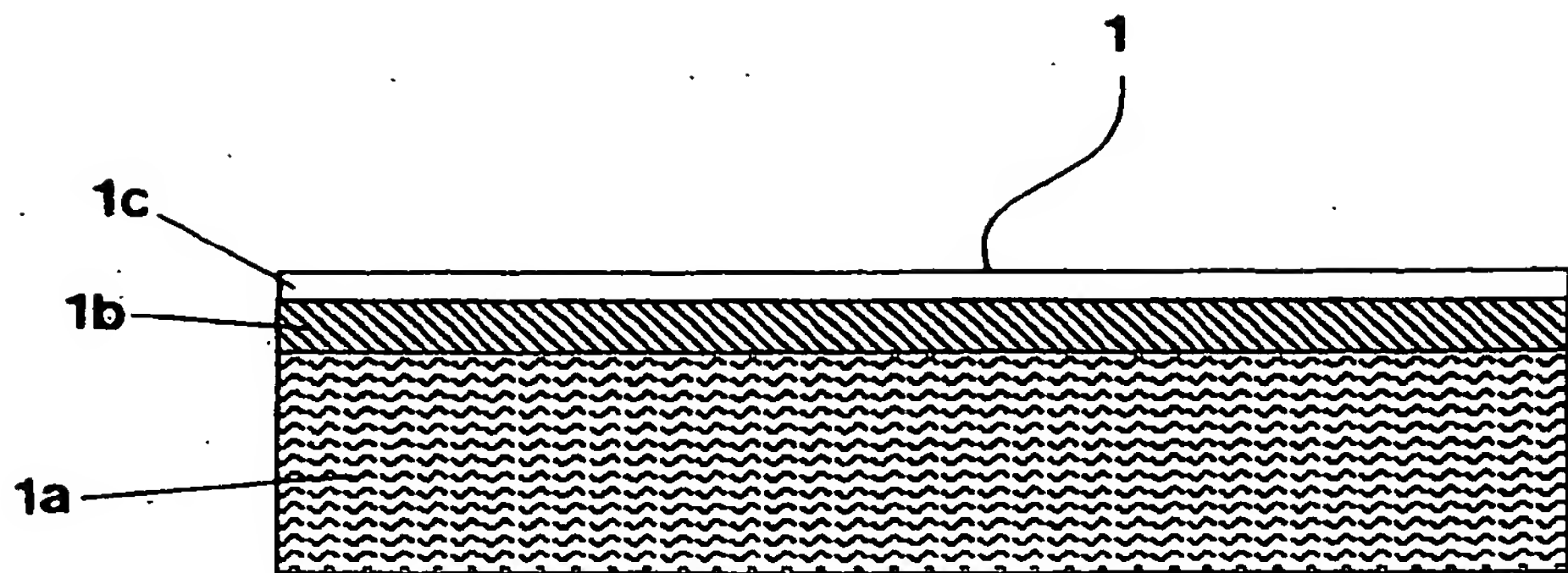


Fig.1

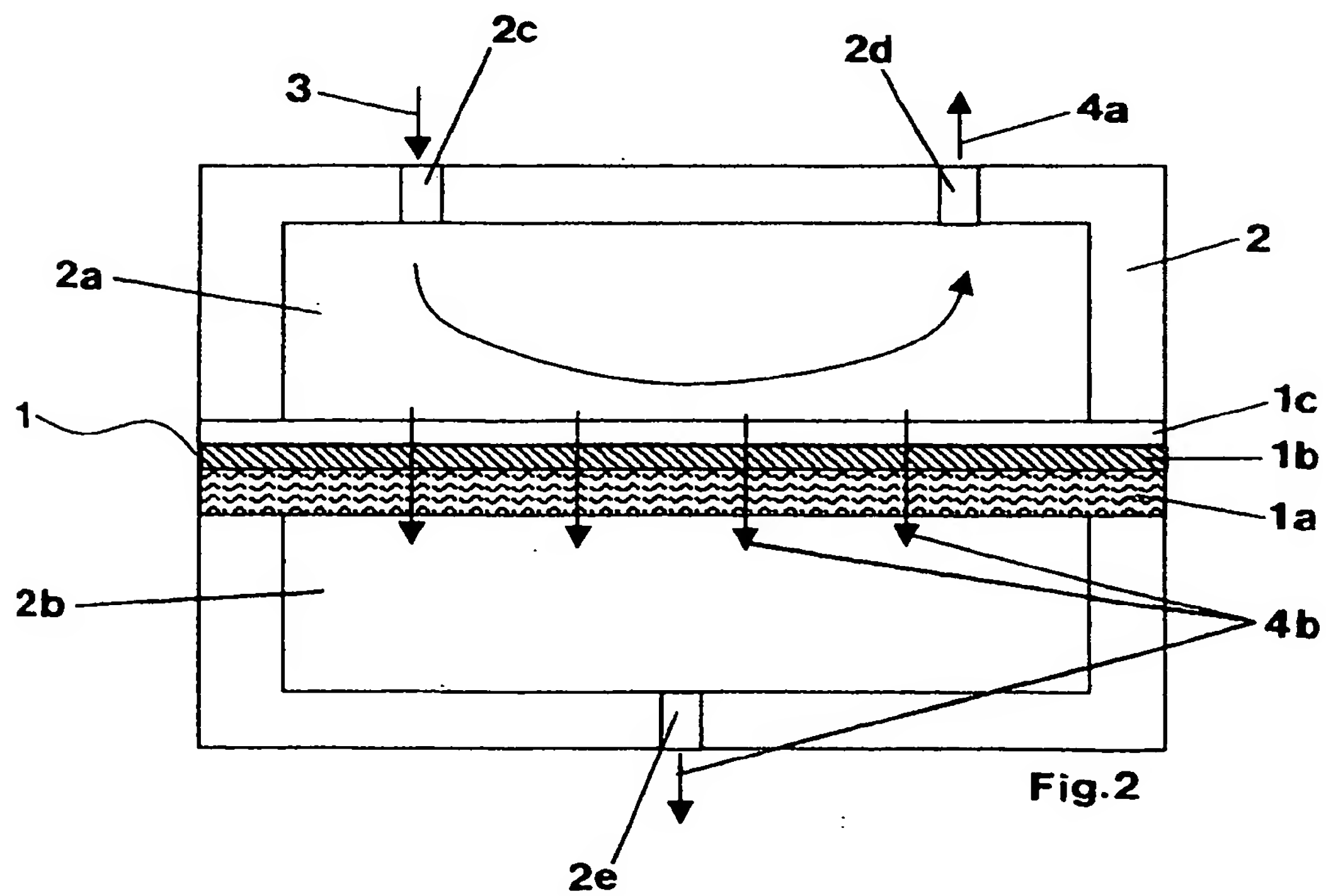


Fig.2





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 03 00 7189

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (InCL.7)
X	SHU J ET AL: "Structurally stable composite Pd-Ag alloy membranes: Introduction of a diffusion barrier" THIN SOLID FILMS, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, Bd. 286, Nr. 1, 30. September 1996 (1996-09-30), Seiten 72-79, XP004049419 ISSN: 0040-6090 * Zusammenfassung * * Seite 73 - Seite 76; Abbildung 4 *	1-7,32, 34-37, 40-45, 48,49	B01D53/22 B01D69/10 B01D69/12 B01D71/02 C01B3/50
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 075 (C-1163), 8. Februar 1994 (1994-02-08) -& JP 05 285357 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD), 2. November 1993 (1993-11-02) * Zusammenfassung * * Absätze [0008]-[0010],[0012],[0013] *	1-4,9, 31,32, 38,39, 41-44, 46-49	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 400 (C-1089), 27. Juli 1993 (1993-07-27) -& JP 05 076737 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD), 30. März 1993 (1993-03-30) * Zusammenfassung * * Absätze [0012],[0019],[0027]; Abbildung 1 *	1-4,9, 36,37, 44,48	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (InCL.7) B01D C01B
X	US 2002/020298 A1 (DROST ERNST ET AL) 21. Februar 2002 (2002-02-21)  * Absätze [0004],[0020],[0039],[0040],[0052]; Ansprüche 1,2,5,6,8,12,15; Abbildungen 3,4 *	1-3,9, 33,34, 43,44	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>MÜNCHEN</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>4. Juni 2003</b>	Prüfer <b>Goers, B</b>
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur</p> <p>T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 03.02 (P04000)



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 03 00 7189

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	US 5 645 626 A (EDLUND DAVID J ET AL) 8. Juli 1997 (1997-07-08) * Spalte 11, Zeile 11 - Zeile 19; Ansprüche 1,7,17-23,27,30,33; Abbildung 1A * * Spalte 13, Zeile 28 - Zeile 39 * * Spalte 16, Zeile 53 - Spalte 17, Zeile 9 *	1-49	
A	--- US 6 379 524 B1 (NAM SEUNG EUN ET AL) 30. April 2002 (2002-04-30) * Ansprüche 1,7; Beispiel 2 *	1-3,33	
A,D	--- US 5 259 870 A (EDLUND DAVID J) 9. November 1993 (1993-11-09) * Anspruch 1; Beispiele 1,6-9 * -----	1,48	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
Forschungsort <b>MÜNCHEN</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>4. Juni 2003</b>	Prüfer <b>Goers, B</b>
<p><b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b></p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichttechnische Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument * : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 (03.02.2003)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 03 00 7189

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

04-06-2003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 05285357	A	02-11-1993	JP	3117276 B2	11-12-2000
JP 05076737	A	30-03-1993	KEINE		
US 2002020298	A1	21-02-2002	DE	10039596 A1	28-02-2002
			BR	0103318 A	23-04-2002
			CA	2354952 A1	12-02-2002
			EP	1180392 A1	20-02-2002
			JP	2002126474 A	08-05-2002
US 5645626	A	08-07-1997	US	5498278 A	12-03-1996
			US	5393325 A	28-02-1995
			CA	2193776 A1	12-07-1997
			EP	0783919 A1	16-07-1997
			JP	9248416 A	22-09-1997
			CA	2162084 A1	20-06-1996
			EP	0718031 A1	26-06-1996
			JP	8215547 A	27-08-1996
			AU	7766494 A	23-02-1995
			CA	2135153 A1	09-05-1995
			EP	0652042 A1	10-05-1995
			JP	7185277 A	25-07-1995
			AU	3701693 A	18-11-1993
			BR	9301821 A	30-11-1993
			CA	2094198 A1	16-11-1993
			EP	0570185 A2	18-11-1993
			JP	6007625 A	18-01-1994
			AT	140164 T	15-07-1996
			AU	636049 B2	08-04-1993
			AU	8173591 A	27-02-1992
			BR	9103432 A	19-05-1992
			CA	2048849 A1	11-02-1992
			DE	69120740 D1	14-08-1996
			DE	69120740 T2	07-11-1996
			EP	0470822 A1	12-02-1992
			JP	4227035 A	17-08-1992
			NO	913090 A	11-02-1992
			US	5139541 A	18-08-1992
			US	5217506 A	08-06-1993
			US	5259870 A	09-11-1993
US 6379524	B1	30-04-2002	KR	247557 B1	15-03-2000
			WO	9933545 A1	08-07-1999
US 5259870	A	09-11-1993	AT	140164 T	15-07-1996
			AU	636049 B2	08-04-1993

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82



**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 03 09 7189

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obangenannten europäischen Recherchenbericht eingeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

04-06-2003

In Recherchenbericht eingeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5259870 A	AU	8173591 A	27-02-1992
	BR	9103432 A	19-05-1992
	CA	2048849 A1	11-02-1992
	DE	69120740 D1	14-08-1996
	DE	69120740 T2	07-11-1996
	EP	0470822 A1	12-02-1992
	JP	4227035 A	17-08-1992
	NO	913090 A	11-02-1992
	US	5393325 A	28-02-1995
	US	5498278 A	12-03-1996
	US	5645626 A	08-07-1997
	US	5139541 A	18-08-1992
	US	5217506 A	08-06-1993
-----			

EPO FORM P461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**